

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭55-65511

⑮ Int. Cl. ³ B 29 C 1/04 C 09 K 3/10 // B 22 C 3/00 B 32 B 27/36	識別記号 6704-4F 7229-4H 6919-4E 7166-4F	庁内整理番号 6704-4F 7229-4H 6919-4E 7166-4F	⑯ 公開 昭和55年(1980)5月17日 発明の数 2 審査請求 有
---	--	--	---

(全 13 頁)

⑯ 低収縮金型内被覆

⑰ 特 願 昭54-81540
 ⑰ 出 願 昭54(1979)6月29日
 優先権主張 ⑰ 1978年11月8日 ⑰ 米国(US)
 ⑰ 958771
 ⑰ 発明者 ヘンリー・シヤノスキ
 アメリカ合衆国オハイオ州4431
 3アクロン・バンバリー・ロー
 ド2388

⑰ 発明者 ドナルド・エフ・ラインバツク
 アメリカ合衆国オハイオ州4464
 6マツシロン・ポールテージ・
 ストリート9286
 ⑰ 出願人 ザ・ゼネラル・タイヤ・アンド
 ・ラバー・カンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州アク
 ロン・ゼネラル・ストリート1
 ⑰ 代理人 弁理士 佐々井弥太郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

低収縮金型内被覆

2. 特許請求の範囲

1. 熟硬化性ガラス繊維ポリエステル樹脂基質上へ金型内被覆された、接着性で熟硬化性の金型内被覆組成物からなる積層物であつて、この被覆組成物は本質的に
 - (a) 約1,500ないし4,500の平均分子量と約8ないし30個の脂肪族炭素-炭素内配二重結合をもつた不飽和脂肪族ポリエステルフマレートジオール、
 - (b) 約1,500ないし3,000の平均分子量をもつ飽和脂肪族ポリエステルジオール柔軟剤であつて、(a)に比べて少ないモル量で存在し、
 - (c) 3～6個のヒドロキシル基と約92～1,000の平均分子量をもつた脂肪族架橋性ポリオール、
 - (d) 2,4-トリレンジイソシアネート、2,6

-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートと水素添加したジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートとの重合体型、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネート並びにそれらの混合物からなる群から選ばれるジイソシアネートであり、この被覆組成物中の活性水素原子全部と反応するに要する-NCO基の化学量論量の約50ないし120モルを提供するのに十分な重量で存在するジイソシアネート、及び

(e) スチレン、アルファアメチルスチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルアクリレート及びそれらの混合物からなる群から選ばれるエチレン性不饱和单体で

あつて、上記不飽和ポリエステルと共に重合し、これを架橋するのに十分な量で存在する単量体の

(a) 全被覆組成物 100 重量部当り約 2 ないし 20 重量部のポリ酢酸ビニルと混合されたもの
の反応生成物からなるものである積層物。

2. この被覆組成物中の活性水素原子全部と反応させるのに要する-NCO 基の化学量論量の約 80~99% を提供するのに十分な重量で、被覆組成物中にジイソシアネートが存在する、特許請求の範囲第 1 項による積層物。

3. この被覆組成物が、更に粘土、滑石、MgO、Mg(OH)₂、CaCO₃、シリカ及びそれらの混合物からなる群から選がれる充填剤を含有する、特許請求の範囲第 1 項による積層物。

4. この被覆組成物において、(a)が無水マレイン酸とプロピレンオキシドから得られる共重合体であり、(b)がポリエチレンブチレンアジペートであり、(c)が平均分子量約 400 ないし

600 のプロピレンオキシドとベンタエリスリトールとのアダクトであり、(d)が 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、(e)がスチレンであり、かつ(e)のポリ酢酸ビニルが、全被覆組成物 100 重量部当り約 3~13 重量部の量で存在する、特許請求の範囲第 1 項による積層物。

5. 上記の被覆組成物が更に滑石及び/又は CaCO₃ を含有している、特許請求の範囲第 4 項による積層物。

6. (d)が、(e)の少なくとも一部と (e)のジイソシアネートを反応させることによつてつくられる、過剰のジイソシアネートを含有するジイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーである、特許請求の範囲第 4 項による積層物。

7. (a) 約 1,500 ないし 4,500 の平均分子量と、約 8 ないし 30 個の脂肪族炭素-炭素内部二重結合をもつた不飽和脂肪族ポリエステル フマレートジオール、

(b) 約 1,500 ないし 3,000 の平均分子量をも

- 3 -

- 4 -

つ飽和脂肪族ポリエステルジオールの柔軟剤であつて、(b)は(a)に比べて少ないモル量で存在し、

(c) 3~6 個のヒドロキシ基と約 92~1,000 の平均分子量をもつた脂肪族柔軟性ポリオール、

(d) 2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び水素添加したジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの重合体型、キシレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネートならびにこれらの混合物からなる群から選ばれるジイソシアネートであつて、この被覆組成物中の活性水素原子全部と反応させるのに要する-NCO 基の化学量論量の約 50% ないし

- 5 -

120% を提供するのに十分な重量で存在するジイソシアネート、及び

(e) スチレン、アルファアメチルスチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルアクリレート及びそれらの混合物からなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体であつて、不飽和ポリエステルと共に重合しこれを架橋するのに十分な量で存在する単量体、

(f) 及び(e)と混合され、全被覆組成物 100 重量部当り約 2 ないし 20 重量部のポリ酢酸ビニル、

から本旨的に構成される熱硬化性組成物。

8. 上記のジイソシアネートが、この組成物中の活性水素原子全部と反応させるのに要する-NCO 基の化学量論量の約 80~99% を提供するのに十分な重量で存在する、特許請求の範囲第 7 項による組成物。

9. その上に粘土、滑石、MgO、Mg(OH)₂、

- 6 -

CaCO_3 、シリカ、及びその混合物からなる群から選ばれる充填剤を含有する、特許請求の範囲第7項による組成物。

10. 組成物中の(b)が無水マレイン酸とプロピレンオキシドから得られる共重合体であり、(c)がポリエチレンブチレンアジペートであり、(d)が約400ないし600の平均分子量をもつ、プロピレンオキシドとベンタエリスリトールとのアダクトであり、(e)が4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、(f)がステレンで(b)のポリ酢酸ビニルがこの全被覆組成物100重量部当り約3～13重量部の量で存在する、特許請求の範囲第7項による組成物。
11. 組成物が更に滑石及び/又は CaCO_3 を含有する、特許請求の範囲第10項による組成物。
12. (a)が、(c)の少なくとも一部と(d)のイソシアネートを反応させることによつてつくられる、過剰のジイソシアネートを含有するジイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーである、特許請求の範囲第10項による組成物。

- 7 -

3. 発明の詳細な説明

本発明は、重量でより少量部のポリ酢酸ビニルを含有する低収縮性で熱硬化性の金型内被覆組成物に関する。

圧縮成形された熱硬化性（硬化した）ガラス繊維強化ポリエスチル（FRP）成形品の大きな欠点は、サンダー仕上、充填等のような実質的な硬化後の処理を必要とする穴、細孔、表面の亀裂、波打ち、及びひけのような表面の欠陥であり、追加の材料及び労力に相当な経費がかかる事である。合衆国特許第4,081,578号の金型内被覆法は、第二の成形操作において熱硬化性FRP部品表面へ低粘度の熱硬化性組成物を施す事によつて、これらの欠陥をおおい隠している。穴、細孔、亀裂、波打ち、及びひけは一般に除去されるが、しかしながらできた皮膚又は薄い接着性の熱硬化性被覆は、硬化時に約8%の容積収縮を経験する。穴の場合には、時には被覆のそれらの場所にわずかにえくぼが残る。収縮は重合及び/又は架橋のため、また冷却によつて生ずる熱の影響のためで

- 8 -

もある。

本発明の一つの目的は、上述の困難をさけ、成形及び硬化時に減少した収縮量の、或は全く収縮しない金型内被覆用の熱硬化性組成物を提供するにある。

本発明のもう一つの目的は、減少した収縮量の、或は全く収縮しない、金型内で成形された接着性熱硬化被覆をもつた熱硬化性ポリエスチルガラス繊維強化部品を提供するにある。

本発明のこれらとその他の目的及び利点は、以下の詳細な説明や実用的な実施例から当業者に一層明らかになろう。

1977年7月11日に出願されたシガーダー・アイ・アーナソン（Sigurdur I. Arnason）、出願番号第814,502号の係属中の合衆国特許出願において、スチレン中におけるアクリル酸とビスフェノールAのジグリシジルエーテルとの反応生成物のビニルエスチル、 CaCO_3 、過酸化物触媒、抑制剤、離型剤及び低収縮添加物としてポリ酢酸ビニル（PVA 40%）からなる金型内被覆組成物が

- 9 -

明らかにされている。追加のスチレン及びその他充填剤を使用できる。ポリ酢酸ビニルが好みしいが、酸性共重合体のような酢酸ビニル共重合体、及びゴム又は熱可塑性単重合体、及びブタジエンとスチレン又はアクリロニトリルとの共重合体のようなブタジエン共重合体、並びにポリメチルメタクリレート、ポリエチレン及びポリスチレンも低収縮添加物として使用できることが述べられている。更に、グリコールと不飽和ジカルボン酸類からつくられるその他の不飽和ポリエスチル樹脂、並びにプロピレンオキシドと無水マレイン酸とかくつくられるものによつて、このエスチル樹脂を部分的に代替してもよい。1978年4月20日に（上記の出願番号814,502号の一部継続出願として）出願された、シガーダー・アイ・アーナソンの出願番号第897,980号の係属中の合衆国特許出願は、同様な開示をもつはか、滑石と雲母のようなシート様の構造をもつた珪藻土充填剤の使用を明らかにし、粘土を使用することによつて粘度が増しうることを述べている。これらの出願はいずれも、

- 10 -

収縮に関するデータや、イソシアネート類又はポリイソシアネート類の使用を明らかにしてはいない。

合衆国特許第3,741,799号は第3欄56～62行で、スチレンのような架橋できる単量体を伴つた接着中にポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、耐衝撃性ポリスチレン等のような熱可塑性樹脂の微粉砕粒子を添加することによつて、FRP成形組成物中で用いられるポリエステル樹脂を低収縮性又は低異形性 (low profile) にされうることを明らかにしている。これはポリビニルアセテートを明らかにしていない。これはオーストラリア特許出願第24,802/67号 (1966年7月20日出願の合衆国出願番号第566,580号に基づくもの。下の合衆国特許第3,772,241号を参照) に該する。これは金型内被覆には無関係であるが、FRP部品に対するベンキの接着に關係している。

合衆国特許第3,772,241号は第4欄31～45行で、FRP組成物中の熱硬化性重合体は例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメ

- 11 -

特開昭55-65511(4)

タクリレート、メチルアクリレート、エチルエタクリレート、スチレンの単重合体、メチルメタクリレートとアクリル酸及びメタクリル酸の低級アルキルエステル等との共重合体、及びメチルメタクリレートとそれより少量の以下のもの、すなわちラウロイルメタクリレート、イソポルニルメタクリレート、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、及びセチルステアリルメタクリレートの一類又はそれ以上のものとの共重合体でありうることを明らかにしている。熱可塑性重合体のその他の有用な例は、スチレン/アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテートブチレート、及びセルロースアセテートプロピオネートである。この参考文献は金型内被覆とは關係がなく、ポリ酢酸ビニル自体を開示していない。

合衆国特許第3,883,612号は無水マレイン酸 -

- 12 -

プロピレングリコールポリエステルの部分的プレポリマーの製造を明らかにしている。次にこのプレポリマーをジクロペンタジエンと反応させると、ジクロペンタジエン末端ポリエステルがつくられる。次により多くのプロピレングリコールをDCPDの部分的ポリエステルプレポリマーと反応させる。この組成物にスチレンのような不飽和単量体及び官能的熱可塑性重合体を加える。この官能的熱可塑性重合体は、メチルメタクリレードのような不飽和エステル、アクリル酸のような不飽和の酸、及び酢酸ビニルの共重合から生ずるターポリマーである。このターポリマーは見掛け上、^{樹脂}スチレンとポリエステルとの相分離を防ぎ、また化学的増粘剤による増粘を促進する (第4欄63～68行と第6欄15～21行)。組成物はガラス繊維及び充填剤との成形に有用である。この参考文献はFRP部品の金型内被覆についても、ポリ酢酸ビニルについても開示していない。

1976年4月29日に公開されたドイツ公開特許第2,448,929号とその英語訳 (合衆国特許第4,051,085

- 13 -

号に対応) は、ガラス繊維を含むのに有用で、スチレンのような共重合できるビニル化合物、熱可塑性重合体及び不飽和ポリエステルポリウレタンからなる、熱硬化性組成物を明らかにしている。充填剤等が添加できる。開示された多數の熱可塑性重合体類 (分子量 500 ～ 10,000,000 、好ましくは分子量 10,000 ～ 50,000)。重結合生成物と付加化合物にとつて好ましい分子量は 500 ～ 5,000) の中には、酢酸ビニルの単重合体、共重合体及びグラフト重合体が示唆されている。しかし、好ましい熱可塑性重合体は酸基を含有するものや、セルロースアセトプロピオネート又はブチレートのようなセルロースエステルである。実施例で示された唯一のポリエステルは、無水マレイン酸とブロピレングリコールとからつくられる 498 の分子量をもつものであるが、分子量は 1,240 未満で好ましくは 370 ～ 930 でありうることが記載されている。実際に示された唯一のポリエステルポリウレタン類は第2表及び第3表にあり、そこではトリレンジイソシアネートとポリエステル又はポリ

- 14 -

るポリメチルメタクリレートのシートを明らかにしている。これはジイソシアネート類も金型内被覆も開示していない。

ユニオン・カーバイド・コーポレーション (Union Carbide Corporation) の「ベーカライト (Bakelite)」低異形性添加物 (Low Profile Additives)、会報第 46567 号、全 16 頁 (日付なし) は、低い (0.3 ミル/インチ) 収縮性を得るため、ポリエステルースチレン-ガラス織維成物 (BMC 型式) 中における LP-100 (スチレン中の約 40% ポリ酢酸ビニル) の使用を第 3 頁で示している (全成分 100 重量部当り PVA 約 4 重量部)。第 11 頁には、ポリエステルースチレン-ガラス織維プレミックス処方剤 (BMC 型式) 成分中における LP-90 (スチレン中の約 40% PVA) の使用 (全成分 100 部当り PVA 約 3.9 部) を明らかにしているが、収縮データについては述べていない。この参考文献は、金型内被覆やジイソシアネートを開示していない。

本発明に従つて、熱硬化性ポリエステルガラス

- 16 -

エステルにイソプロピルアルコールを加えたものを 1:2 又は 1:2.17 の当量比 ($NCO/OH + COOH$) で反応させている。この比は、不飽和ポリエステルの活性水素原子全部と反応させるのに要する NCO の化学量論量の 50% 又は 50% 未満を意味している。但し、 NCO/OH の当量比は 1:1 ないし 1:3、好ましくは 1:1.5 ないし 1:2.5 (100 ~ 33% の NCO 化学量論量、好ましくは 67 ~ 40%) であると述べられている。 $COOH$ の存在は CO_2 を生成した発泡するであろう。軟化性の低分子量ジオール及び 3 ~ 6 個の OH 基をもつ脂肪族低分子量の架橋性ポリオールは示されていない。使用圧力によつては、第 7 表の実験 1 ~ 4 は 20 ~ 38% 及び 49 ~ 79% の相対的収縮を示す。

フランス特許第 2,364,119 号 (1978年 4 月公告) 及びその英語訳は、ポリエステル樹脂、ステレン、接着を改良するためのポリ酢酸ビニル (10%まで)、過酸化物触媒、アミン促進剤、30%までのガラス織維、及び充填剤として好ましくは $CaSO_4$ (19 ~ 25 重量%) という組成物の接着層を含有す

- 15 -

織維基質上に金型内で被覆された、接着性の金型内で熱硬化される被覆組成物からなる積層物が提供される。この被覆組成物は、不飽和脂肪族フマレートポリエステルジオール、飽和ポリエステルジオール柔軟剤、3 ~ 6 個の OH 基をもつ架橋用の脂肪族ポリオール、被覆組成物中の活性水素原子全部と反応するのに要する $-NCO$ の化学量論量の約 50 ~ 120%、好ましくは約 80 ~ 99% を提供するのに十分な重量部のジイソシアネート、及びより小重量の、被覆組成物の収縮を減少又は除く役目をするポリ酢酸ビニルと混合された、不飽和ポリエステルと重合しこれを架橋するのに十分なエチレン性不飽和单量体の反応生成物から本質的に構成される。

金型内被覆組成物は上記のように表面欠陥を減少させ、それに加えて収縮を減少させるか、全然収縮しないようにする。基質に対する被覆の接着性は非常に高く、表面はより滑らかである。何が起るかは正確に知られてはいないが、金型内被覆組成物の熱硬化即ちキュアリング中に、ポリ酢酸

- 17 -

ビニルが分離した相として存在し、被覆構造中に微細な内部空隙をつくり出すことによつて内部重合収縮力を軽減し、このため被覆の収縮を最小限に止めるというものであろう。

ポリ酢酸ビニルはよく知られた重合体であり、フリーラジカル触媒を使用して、塊状重合、溶液重合、乳化重合又は分散重合法によつてつくることができる。シルドクネヒト (Schildknecht) 「ビニル及び関連重合体類」 (Vinyl and Related Polymers)、ジョン・ウイリー・アンド・サンズ社、ニューヨーク、1952年、323 ~ 341 頁; シルドクネヒト「重合体の製法」 (Polymer Processes)、ハイポリマーズ (High Polymers) 第 1 卷、インターナイエンス・パブリッシャーズ・ニューヨーク、1956年; マシュー (Matthew) 「ビニル及び同系の重合体類」 (Vinyl and Allied Polymers)、第 2 卷、アイリフ・ブックス社、ロンドン、1972年; 及び「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」 (Encyclopedia of Polymer

- 18 -

Science and Technology) 第15巻、1971年、インターライエンス・パブリツシャーズ(ジョン・ウイリー・アンド・サンズ社の事業部門)、ニューヨーク、577～677頁を参照のこと。ポリ酢酸ビニルは、全(金型内)被覆組成物100重量部当り約2ないし20重量部、好ましくは3ないし13重量部の量で使用される。ポリ酢酸ビニルの使用量が少なすぎると、生ずる被覆は取縮減少の改善をほとんど示さない。ポリ酢酸ビニルの使用量が多すぎると、被覆は軟かく貧弱になり、ベンキ溶剤により容易におかされる。

不飽和脂肪族ポリエステルは、無水マレイン酸とプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド等、及びその混合物のような3～4個の炭素原子のアルキレンオキシドとを共重合させることによつてつくられる。プロピレンオキシドが好ましい。

本質的に、又は全部OH末端であるポリエステル、例えばポリエステルジオールを提供するには、アルキレンオキシドは無水マレイン酸より大きいモ

- 19 -

リコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタジオール等と反応させることによつてつくられるポリエステル類は同じく使用できるが、このようなエステル化法は時間をくい、高価を必要とし、高価である。チタン化合物のような触媒を使用する方法でつくられるエステルは、イソシアネートの-OH端重合を不飽合など加速して望ましくない反応を生ずる、チタン触媒残留物を除くことが困難であるため望ましくない。上記のようにダブルメタルシアン化物触媒を使用してつくられるポリエステルが好ましい。

飽和脂肪族ジヒドロキシ末端ポリエステルも、被覆にある程度の屈曲性を与るために金型内被覆組成物中に使用される。これは不飽和ポリエステルジオールに比べて少モル量で用いられる。飽和ポリエステルの平均分子量は約1,500ないし3,000である。これはこの技術でよく知られた方法によつてつくることができ、ウレタン形成反応に悪い影響をするような触媒残留物を含まないようにならるべきである。このようなポリエステルの例

- 21 -

特開昭55-65511(6)

ル比で使用すべきである。ポリエステルは約1500ないし4500の平均分子量と約8～30個の脂肪族炭素-炭素内部二重結合をもつべきである。合衆国特許第3,538,043号に示されているように、無水マレイン酸の約10モルもまでは無水フタル酸又は他の無水物及びその混合物のような飽和無水物で置き代えることができる。またアルキレンオキシド部分の10モルもまではエチレンオキシドでよい。それ以上の量は、最終生成物を水に対して敏感にするであろうため望ましくない。これらの不飽和ポリエステルは、合衆国特許第3,538,043号で示されるように、^{添加} 金属ジアン化物(a double metal cyanide)触媒を使用して、ベンゼン、スチレン、又は他の溶媒中でつくられる。この特許で示されるように、ビペリジンのような異性化触媒がポリエステルのマレート二重結合をフマレート二重結合へ異性化するのに使用される。また合衆国第3,576,909号で示されるように、モルホリンを異性化触媒として使用してもよい。

無水マレイン酸又はマレイン酸をプロピレング

- 20 -

はポリエチレンブチレンアジペート(好適)、ポリエチレンブチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンスペレート、ポリブロピレンセバケート等とそれらの混合物である。

ウレタン反応で用いられる脂肪族ポリオール触媒は、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ペントール、ソルビトール及び3～6個のヒドロキシル基をもつその他の脂肪族ポリオール類、並びに約92～1,000の平均分子量をもつそれらのプロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はイソブチレンオキシドアダクト類(10モルもまでのエチレンオキシドを含有するか、又はエチレンオキシドで末端にふたをされているもの)でありうる。ダブルメタルシアン化物触媒を使用する(グリセリンを除く)ポリオール類のアルキレンオキシドアダクトをつくる方法は、合衆国特許第3,829,505号に示されている。合衆国特許第3,304,273号、第3,383,351号及び3,294,711号で示されているようなグラフト化されたポリオー

- 22 -

ル類も使用してよい。アダクト又はテロマーが KOH 又は NaOH を使用してつくられる場合には、ウレタン反応に悪い接触作用をするアルカリ材料を減少又は除去するために、生ずるポリエーテルポリオールを洗浄及び／又は中和すべきである。脂肪族ポリオール架橋剤は、ジイソシアネートと適切な架橋を行なつて、望んでいる剛性及び強じん性を与えるのに十分な架橋密度のウレタン網目を提供するため、不飽和ポリエステルジオール及びその他任意のOD化合物と共に十分量で使用される。約 400 ～ 600 の平均分子量をもつベンタエリスリトールのプロブレンオキシドアダクトが好ましい。

使用のジイソシアネートはそのまま使用するか、或は特にヘキサメチレンジイソシアネートを使用する時には、このイソシアネートが発がん性であると考えられるため、ポリオールの一部と反応させてプレポリマーをつくる。ジイソシアネートは、幾らかのピューレット又はアロフアネート結合をも形成する可能性を考慮して、すべての活性水素原子（ツエレビチノフ法、J.A.C.S. 49巻 3181 頁

- 23 -

（1927年）によつて測定）例えばポリエステル及びポリオールの及び金型内被覆化合物中のその他任意のOD含有有機化合物のOD基と反応するのに要する-NCO基の化学量論量の約 50ないし 120 モ、好ましくは約 80ないし 99%を提供するのに十分な量で使用されるべきである。使用すべき有用なジイソシアネート類又はその混合物の例は、2,4-トリレンジイソシアネート（TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水素添加された4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（即ち4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）、TDI と MDI と水素添加 MDI の重合体型、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートである。これらのジイソシアネート類のうち、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いるのが好ましい。

不飽和ポリエステルジオールを貯蔵し、ウレタン結合と一緒に熱硬化性被覆を提供するのに使わ

- 24 -

れるエチレン性不飽和单量体は、スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、メチルアクリレート及びこれらの混合物からなる群から選ばれる。これらの单量体のうちスチレンが好ましい。エチレン性不饱和单量体は、フリーラジカル触媒によつて接触される時に不饱和ポリエステルジオールと共に重合し、及び／又はこれを架橋するのに十分な量で使用されると、架橋された熱硬化性ポリエステル樹脂被覆を形成する。

エチレン性不饱和低分子量单量体と不饱和ポリエステルとの間の共重合又は架橋を接触するために、過酸化物のようなフリーラジカル又はフリーラジカル発生触媒が用いられる。フリーラジカル触媒の例は第三級ブチルバーオキサイド、ジアリルフタレート中の第三級ブチルバーオキサイド、ジメチルフタレート中のジアセチルバーオキサイド、ジベンゾイルバーオキサイド、ジブチルフタレート中のジ（ヨークロロベンゾイル）バーオキサイド、ジブチルフタレートを伴つたジ（2,4

- 25 -

～ジクロロベンゾイル）バーオキサイド、ジラウロイルバーオキサイド、メチルエチルケトンバーオキサイド、ジブチルフタレート中のシクロヘキサンオキサイド、3,5-ジヒドロキシ-3,5-ジメチル-1,2-ジオキサシクロベンタン、セーブチルバーオキシ（2-エチルヘキサノエート）、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルバーオキシ）ヘキサン、セーブチルバーオキシ（2-エチルブチレート）、2,5-ジメチル-2,5-ビス（セーブチルバーオキシ）ヘキサン、クミルハイドロバーオキサイド、ジアセチルバーオキサイド、3,5-ジヒドロキシ-3,5-ジメチル-1,2-オキサシクロベンタン、及び 1,1-ビス（セーブチルバーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等、及びそれらの混合物を包含する。時には、バーオキサイド類の混合物を使用することとが、異なる温度における異なる分解速度及び時間を利用するために望ましいこともある。好ましい触媒は第三級ブチルバーエンゾエートとジアリルフタレート中の第三級ブチルバーオク

- 26 -

トエート、及びそれらの混合物である。バーオキサイド触媒に関するもつと詳細な情報については、「エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」第9巻、インターライエンス・パブリツシャーズ、(ジョン・ウイリー・アンド・サンズ社の事業部門)、ニューヨーク、1968年、814～841頁を参照のこと。

必ずしも必要ではないが、ポリウレタン触媒を使用する場合には、バーオキサイド触媒の分解を促進しないものとすべきである。ウレタン触媒は使用時に被覆組成物の硬化を容易にすべきものである。すなわち、イソシアネートと活性水素含有化合物との間のウレタン組目の形成が、フリーラジカル触媒によって不飽和单量体と不飽和ポリエステルとの間で生ずる架橋操作と同時にかつ円滑に進行すべきである。このような触媒の例は、ジブチル錫ジラウレート(好適)、トリブチル錫アセテート、ジラウリル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ-2-エチルヘキソエート、ジ-2-エチルヘキシル錫ビス(2-エチルヘキソエート)、

- 27 -

結果を生ずるに足る量で使用されるべきである。しかし、充填剤の高い含有量を使うには、これが高粘度を与え、流動性と取扱いが困難となるため注意を要かすべきである。

また再現可能な結果を得るために、^{また}不必要な量のイソシアネートの使用を避け、発泡又は細孔の生成を予防するため、金型内被覆組成物のすべての成分は乾燥状態又は最小量の湿気を持つように保たねばならないか、又は水分含量は抑制されるべきである。

金型内被覆組成物の成分全部は一緒に混合され、次に基質上へ注ぐか又は射出され、成形、硬化されうる。金型内被覆組成物の成分を混合ヘッド又は混合機へ引き渡すのに幾つかの流れ又は経路を使用できる。しかし、混合された金型内被覆組成物はジイソシアネートとポリオールとの反応性によつて限られた寿命即ち貯蔵可能性しかもたないため、ポリオールの一端にジイソシアネートを反応させて、過剰な過剰イソシアネートをもつインシシアネート末端プレポリマーを形成するのが好ま

- 28 -

特開昭55-65511 (8)
ジブチル錫ジステアレート、テトラメチル錫、及びテトラ-ヨーピチル錫等、及びそれらの混合物である。

フリーラジカル触媒とポリウレタン形成触媒は、被覆組成物の官能基成分を連鎖伸長させ架橋するのに十分な少量で使われ、熱硬化性材料が得られる。

成形用組成物に望んでいる粘度と流動性を付与し、生ずる熱硬化性被覆に望んでいる物理性状を与えるため、組成物は追加的に充填剤添加又はコンパウンド化できる。このような充填剤又はコンパウンド成分の例は、粘土、滑石、MgO、Mg(OH)₂、CaCO₃ 及びシリカのような充填剤、離型剤、赤色酸化鉄、TiO₂、カーボンブラック、フタロシアニンブルー又はグリーンのような有機顔料、^{有色}劣化防止剤、紫外線吸収剤、珪酸カルシウム、中空のガラス又は樹脂の微小球、増粘剤、抑制剤等である。好ましい充填剤は粘土、滑石、MgO、Mg(OH)₂、CaCO₃ 及びシリカ、並びにそれらの混合物である。これらの充填剤及びコンパウンド化成分は満足な

- 28 -

しい。更に、ジイソシアネートはどちらかといえば液体であるから、イソシアネートプレポリマーを形成することによってその粘度を増すことが取扱い上好ましい。成分混合は十分であるべきである。次にプレポリマーの流れと望んでいる粘度の不飽和ポリエステル組成物を含有する流れとを混合機の混合ヘッドに仕込み、次で混合ヘッドは反応性金型内被覆を基質表面へ運び、ここで被覆は基質へ製造され硬化される。射出又は圧縮、トランシスファー成形、又はその他の成形装置又は成形機を金型内被覆用に使用でき、温度及び時間は上の合衆国特許第4,081,578号で一般的に明らかにされたものであります。成形基質及び金型内被覆用の成形装置及び方法は、合衆国特許第4,076,780号、第4,076,788号、及び第4,082,486号にも見い出されるであろう。

本発明の方法及び生成物はグリルとヘッドランプ組立品、テツキード、フエンダー、ドアパネル及び屋根のような自動車部品の製造、並びに食事用のお盆、器具及び電気部品、器具、機械の力

- 30 -

バーと保護物、浴室構成材、電子部品のカプセル封入、構造パネル等の製造に使用できる。「モダン・プラスチック・エンサイクロペディア (Modern Plastics Encyclopedia)」1975年10月、第52巻10号、マグローヒル社、ニューヨーク、105~107頁、に示されるように、ガラス繊維強化ポリエスチル(PPR)の基質は、シートモールディングコンパウンド(SMC)、又はバルクモールディングコンパウンド(BMC)、混式積層(wet lay-up)又はその他の熱硬化性PPR材料であります。

以下の実施例は、当業者に本発明を更に詳しく例示するのに役立つであろう。

実施例1

熱硬化性基質をつくるため、合衆国特許第4,081,578号の方法に従つて、ガラス繊維ポリエスチル組成物を板として圧縮成形し、硬化させた。^{参考} この基質に使用した組成物は以下の成分を含有した。

- 31 -

- 32 -

イソシアネート(硬化剤)組成物

成 分	重 量 部
「イソネート」143L	16.7
「ブルラコール」PeP450	2.4
T B P	0.6
P D O 溶液	0.1

樹脂組成物A

成 分	重 量 部
ポリエスチル	1050.6
ジョージア滑石450	748
「フォームレズ」L4-71	298
「ブルラコール」PeP450	163
「ゼレク」DN	1.7
ベンゾキノン溶液	13.1
「スタン・トーン」	143

樹脂組成物B

成 分	重 量 部
ポリエスチル	15
「フォームレズ」L4-71	4.35
「ブルラコール」PeP450	3.15

成 分	重 量 部
「バラブレツクス」P 340	4,000
「バラブレツクス」P 681	2,240
「バラブレツクス」P 543	772
「キヤメルーワイト」	10,520
T B P	70
ステアリン酸亜鉛	350
Mg(OH) ₂	316
ガラス繊維	7,830

硬化様、熱硬化性基質板にみぞを付けるか穴あけ(下記)をして、合衆国特許第4,081,578号の方法に従つて、樹脂組成物と低収縮添加物と一緒に混合してから、これにイソシアネート硬化剤組成物を混合することによって、幾つかの組成物で金型内被覆した。生ずる混合物を圧縮成形された基質の外表面へ堆積させ、熱及び圧力下に硬化させた。金型内組成物成分は以下のとおりであつた。

成 分	重 量 部
「ゼレク」DN	0.025
ベンゾキノン溶液	0.35
T-12 溶液	0.10

樹脂組成物C

成 分	重 量 部
「バラブレツクス」P 340	50
「バラブレツクス」P 701	37.7
CaCO ₃	12.1
ステアリン酸亜鉛	4.4
P D O 溶液	0.5
T B P	0.5
「マリンコ」B	3.9

低収縮添加組成物

成 分	重 量 部
LP-90、スチレン中40% ポリ酢酸ビニル	可 容

その他添加物

成 分	重 量 部
滑石及び/又はCaCO ₃	可 容

- 33 -

- 34 -

材料使用量及び得られた結果は以下の第1表に示
されている。

(以下余白)

- 35 -

第 1 表

実験番号	樹脂組成物	樹脂組成物の重量(g)		イソシアネート硬化剤組成物の重量(g)	LP-90(g)	滑石(g)	CaCO ₃ (g)	吸水率	等級	PVA/H IMCC***
		C*	---							
1	C*	---	---	---	---	---	---	不良-可(M)	不良	---
2	C	---	---	---	---	---	---	優秀(M)	不良	---
3	C	---	---	---	---	---	---	0.22%(N)	無	---
4	B	2.8	1.0	---	---	---	---	不良(M)	不良	---
5	B	2.8	1.0	---	12.75	---	---	不良(M)	良/優秀	---
6	A	40.7	1.0	---	---	---	---	8.6%(N)	良	---
7	B	2.8	1.0	1.0	---	---	---	良(M)	不良	8.3
8	B	2.8	1.0	1.0	12.75	---	---	良(M)	優秀	6.6
9	A	40.7	1.0	9.5	---	---	---	2.1%(N)	良	6.3
10	B	2.8	1.0	1.0	---	12.75	良(M)	良	6.6	
11	A	40.7	1.0	19.3	---	---	4.5%(N)	良	11.	
12	B	2.8	1.0	2.0	12.75	---	良/優秀(M)	優秀	11.	
13	A	40.7	1.0	9.5	5.8	---	2.2%(N)	良	5.7	
14	A	40.7	1.0	19.3	10.5	---	2.4%(N)	良	9.6	
15	A	40.7	1.0	24.4	10.5	---	3.1%(N)	良	11.	
16	A	40.7	1.0	24.4	14.0	---	2.0%(N)	良	11.	

- 36 -

1.7	A	40.7	10	24.4	10.5	4.7	2.5% (N)	良	11.
1.8	A	40.7	10	9.5	--	1.4	2.1% (N)	良	5.1
1.9	A	40.7	10	19.3	--	24.4	1.4% (N)	良	8.2
2.0	A	40.7	10	24.4	--	31.4	1.7% (N)	良	9.2
2.1	B	28	10	25	--	37.5	優秀 (M)	良	10.
2.2	A **	40.7	10	25.6	--	5.8	0.73% (N)	データなし	7.5
2.3	B	28	10	25	--	7.5	優秀 (M)	良	7.2

* CaCO₃ 含有。

** スチレン 1.25% 含有。

*** 全成型内被覆組成物 100重量部当りポリ酢酸ビニル重量部。

被覆にナイフで直交織目をつけ、被覆を剥離することによつて接着試験を行つた。被覆が剥離に耐える度合いが、熱硬化性ポリエスチルガラス繊維基質に対するその接着力の尺度であつた。

被覆の収縮を評価する二つの方法を用いた。第一の方法(上の図を参照)では、38.1 cm × 38.1 cm (15インチ × 15インチ)のFRP板を成形してから、0.203 cm × 101.6 cmまで(0.08インチ × 4インチ)のみぞを板上に刻み、金型内被覆組成物を手で注いだ。被覆された板部品を硬化、冷却後、被覆がみぞをいかにうまく締かけをしたか、例えば被覆の収縮によつてどの程度目に見えたるく埋みがみぞ部分に残つているかに基づいて、被覆の収縮を肉眼で判定した(優秀 = < 1.5%, 良 = 1.5 ~ 3%, 可 = 3 ~ 4% 及び不良 = > 4% の収縮)。

第二の方法(上の図を参照)では、15インチ × 15インチ FRP板を硬化してから、板を金型から取り出し、これに直径 25.4 mm (1インチ)の穴を明けた。次に板を金型に再び入れ、金型内被覆組成物を手で注いだ。硬化及び冷却後、埋込プラグの厚

さ対隣接 FRP 厚さが被覆収縮の尺度であつた。

実験 1 ~ 3 (イソシアネートなし、ポリ酢酸ビニルなし)は、不良 ~ 可、0.22% 又は優秀を収縮率であつたが、接着は不満足なものであつたことが認められる。実験 4 ~ 6 (イソシアネートあり、ポリ酢酸ビニルなし)は、接着が不良から優秀であつたが、収縮は不満足なものであつた。実験 7 ~ 23は、良から優秀を収縮結果を示し、4% より大きい収縮を示したのは 1 実験のみであつた。また 2 例を除き、接着は良又は優秀であつた。

実施例 2

本実施例の方法は上の実施例 1 のものと同じであつた。同じイソシアネート(硬化剤)組成物が使用された。樹脂組成物は次のとおりであつた。

樹脂組成物 D

成 分	重量部
ポリエスチル	1500
「フォームレズ」 L4-71	435
「ブルラコール」 PeF450	315
「セレク」 UN	2.5

ベンゾキノン溶液	35
T-12 溶液	10
ジョージア滑石 650	1093

金型内組成物成分の混合、基質FRP板の被覆、圧縮成形及び硬化は上の実験例1のものと同じであつた。金型内被覆組成物成分の相対的割合は以下のとおりであつた。

成 分	重量部
イソシアネート(硬化剤)組成物	40.8
樹脂組成物 D	10
低吸縮添加剤組成物	20

試験で得られた結果を下の第2表に示す。

第 2 表

実験番号	低吸縮添加剤組成物	収 納	RLSA/B IMCC****
31	「バラブレックス」F-543	不良 (M)	9.9
32	「バラブレックス」F-701	不良 (M)	9.9
33	「フォームレズ」L4-71 (ステレン中35重量%)	不良 (M)	9.9
34	「マイクロセン」(PE)	不良 (M)	28
35	7609 (BBR)	不良 (M)	10.5

- 40 -

36	LP-40	不良 (M)	11
37	LP-60	不良 (M)	11
38	LP-90	良 (M)	11
39	LP-100	可~良 (M)	11

*** 全金型内被覆組成物100重量部当り低吸縮添加剤重量部。

取締については、ポリメチルメタクリレート、酸性ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンブタジエン共重合体、酸性ポリ酢酸ビニル、及び酸性ガリカブロラクトンで示される不良結果に比べ、ポリ酢酸ビニルは可から良の結果を与えることを、本実験例の実験結果は示している。

注 :

ポリエステルーステレン単量体中のポリブロビレンフマレートポリエステル。OH末端、酸価1未満、平均分子量約2,400、二重結合約15個。(ポリエステル70重量%、STY 30%)。合衆国特許第3,538,043号の教示により、ダブルメタルシアン化物触媒を使用してフマール酸で開始させたブロビレンオキシドと無水マレ

- 41 -

イン酸との反応によつて製造し、ビベリジンで異性化させたもの。

ジョージア滑石450及び650-珪酸マグネシウム(石けん石)。

「フォームレズ(Formrez)」L4-71-エチレンブタジエンアジベートポリエステル。分子量約2,000、OH末端。ウイトコ・ケミカル・カンパニー(Witec Chemical Company)。

「ブルラコール(Pluracol)」PeP 450-ベンタエリスリトールのブロビレンオキシドアダクト。平均分子量約450、ヒドロキシル当量101。バスフワイアシドット(BASF Wyandotte)。

「ゼレク(Zelac)」UN-脂肪アルコールフオスフェート、未中和。デュポン(du Pont)。

ベンゾキノン-ステレン中の2重量%ベンゾキノン。

T-12-ステレン中の1重量%ジブチル鉛ジラウレート。

「スタン-トル(Stan-Tone)」-ECC 6543号色譜。「ブルラコール」PeP 450中のTiO₂

とカーボンブラックの混合物。60%固体。ハイツイク・ケミカル・コーポレーション(Harwick Chemical Corp.)。

「イソネート(Isonate)」143L-本質的にジエニルメタン-4,4'-ジイソシアネート。液体。ジアッブジョン・カンパニー(Thi Upjohn Company)。

TBP-第三級ブチルバーベンゾエート。

PDO-第三級ブチルバーオクトエート。フタル酸ジアリル中50重量%。

「バラブレックス(Paraplex)」F 340-ステレン中のポリエステル65重量%溶液。ポリエステルは本質的にポリブロビレンフマレート。OH価35、COOH価35、平均分子量約1,600。ローム・アンド・ハース社(Rohm & Haas Company)。

「マリンコ(Marinco)」E-水酸化マグネシウム。メルク社(Merck & Co., Inc.)。

「バラブレックス」F 681-ステレン中に幾分のカルボキシル基を含有するポリメチルメタク

- 43 -

(Union Carbide Corp.)。

「ベーカライト」 LP-60 - スチレン中の酸変性ポリカプロラクトンの40重量%溶液。ユニオン・カーバイド・コーポレーション。

「ベーカライト」 LP-90 - スチレン中ポリ酢酸ビニルの40重量%溶液。粘度、25°Cで1,800センチポアズ(モデル LVT ブルックフィールド粘度計 (Model LVT Brookfield Viscrometer), +4スピンドル、60 rpm)。比重20/20°C ($H_2O = 1$) 1.008。固化温度5°C。ユニオン・カーバイド・コーポレーション。

「ベーカライト」 LP-100 - スチレン中ポリ酢酸ビニルの40重量%溶液。粘度5,000センチポアズ、含水量0.20重量%、粘度3.0。ユニオン・カーバイド・コーポレーション。

「キャメル・ライト (Camel-Wite)」 - 炭酸カルシウム(石灰)。平均粒度3.3ミクロン。E.M.ロイヤルのキャンベル・グループ事業部門 (Campbell Grove Division of E. M. Royal)。

リレートの35重量%溶液。ローム・アンド・ハース社。

「バラブレックス」 P543 - スチレン中のポリメチルメタクリレート35重量%溶液。ローム・アンド・ハース社。

「バラブレックス」 P701 - スチレン中の酸変性ポリメチルメタクリレート35重量%溶液。ローム・アンド・ハース社。

「マイクロセン (Microthene)」 - 粉末ポリエチレン。ニー、エス、インダストリアル・ケミカル社 (U. S. Industrial Chemical Co.)。

7609 - XD-7609。スチレン約63%とブタジエン-1,3 37%の共重合体で、部分のホモポリスチレンを含有してよい。トランス-1,4 54.1%、ビニル 13.1%、 M_w 約115,000。スチレン中約37%の固体。ダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co.)。

「ベーカライト (Bakelite)」 LP-40 - スチレン中の酸変性ポリ酢酸ビニルの40重量%溶液。ユニオン・カーバイド・コーポレーション